

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

УДК 53.01

№ госрегистрации 01201001317

Инв. № 02-740-11-5172 / 4

УТВЕРЖДАЮ
Первый проректор УрФУ,
к. ист. н., доцент
_____ Д.В. Бугров
« 24 » октября 2011 г.

ОТЧЕТ
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ
в рамках федеральной целевой программы
«Научные и научно-педагогические кадры инновационной России»
на 2009-2013 годы
(Государственный контракт № 02.740.11.5172 от «12» марта 2010 г.)

по теме:
АНОМАЛЬНЫЙ ТРАНСПОРТ В БИОЛОГИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССАХ
(заключительный, 4 этап)

наименование этапа:
«Анизотропный транспорт в нанодисперсных средах»

Руководитель темы,
д. физ.-мат.н., профессор
А.Ю. Зубарев

(подпись)
« 24 » октября 2011 г.

Екатеринбург 2011

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель темы, профессор кафедры математической физики, д.физ.-мат.н.	<hr/> «24» октября 2011 г.	А.Ю. Зубарев (разделы 1, заклучение)
Исполнители темы:		
приглашенный зарубежный исследователь, профессор университета г.Манчестер, д.физ.-мат.н.	<hr/> «24» октября 2011 г	С.П. Федотов (разделы 1, 3)
заведующий кафедрой математической физики, д.физ.-мат.н., профессор	<hr/> «24» октября 2011 г	А.О. Иванов (введение, раздел 1, заклучение)
профессор кафедры математической физики, д.физ.-мат.н.	<hr/> «24» октября 2011 г	Л.Б. Ряшко (раздел 1)
доцент кафедры математической физики, к.физ.-мат.н.	<hr/> «24» октября 2011 г	Л.Ю. Исакова (разделы 1)
доцент кафедры математической физики, к.физ.-мат.н.	<hr/> «24» октября 2011 г	И.А. Башкирцева (разделы 1)
доцент кафедры математической физики, к.физ.-мат.н.	<hr/> «24» октября 2011 г	Е.А. Елфимова (разделы 1, 3)
помощник проректора по научной работе, к.соц.н.	<hr/> «24» октября 2011 г	В.В. Полякова (раздел 2,

		заклучение)
аспирант	_____ <p>«24» октября 2011 г</p>	Д.Н. Чириков (раздел 1)
студент, инженер-исследователь НИЧ	_____ <p>«24» октября 2011 г</p>	В.О. Костенко (раздел 1)
Нормоконтролер заведующий кафедрой математической физики, д.физ.-мат.н., профессор	_____ <p>«24» октября 2011 г</p>	А.О. Иванов

РЕФЕРАТ

Отчет 44 с., 40 источников, 6 рисунков.

Ключевые слова: магнитные наножидкости, диффузия, седиментация, магнитотранспорт, магнитное поле.

Объектом исследования, в соответствии с Техническим заданием и Календарным планом выполнения работ, являются диффузионные процессы в магнитных наножидкостях, помещенных во внешнее поле. Результаты исследований показали, что направленное магнитодипольное взаимодействие частиц приводит к тому, что коэффициент диффузии частиц становится анизотропной величиной – коэффициент диффузии вдоль поля не равен коэффициенту поперек поля. Особенно сильно это различие проявляется, если феррочастицы, под действием магнитных сил, объединяются в цепочечные агрегаты.

Теоретические результаты хорошо соответствуют проведенным экспериментальным исследованиям диффузионных явлений.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	6
1. Развитие теории анизотропного диффузионного транспорта в нанодисперсных магнитных средах	9
2. Патентный поиск по тематике НИР	36
3. Проведение семинара по теме «Аномальный транспорт в химически активных и биологических средах».....	36
Заключение.	37
Список использованных источников	42

Введение

На предыдущих этапах выполнения проекта основное внимание было уделено исследованиям аномальной диффузии в нанопористых средах и биологических объектах, а также процессам вязкоупругости и гидродинамических релаксаций в нанодисперсных магнитных жидкостях. Было показано, что аномальная диффузия, уравнения которой принципиально отличаются от классических уравнений Фика, возникает тогда, когда диффундирующее вещество захватывается и испускается ловушками (в частном случае – адсорбируется-десорбируется со стенок пор), причем время пребывания вещества в ловушках сопоставимо, или даже превышает время, соответствующее диффузионному процессу на макроскопическом уровне. Это приводит к тому, что за время эксперимента или наблюдения система «помнит» свою предысторию. Поэтому уравнения диффузии становятся нелокальными во времени, часто и в пространстве, а макроскопический процесс развивается гораздо медленнее, чем это следует из классических уравнений Фика. Развитые математические подходы были использованы для описания распространения ионов в дендритах головного мозга, динамики распространения опухолевой зоны в организме, процессов хемотаксиса бактерий. Несмотря на различие в физическом и биологическом содержании этих явлений, оказалось возможным описать их в рамках единого теоретического подхода.

Вторым направлением было исследование вязкоупругих релаксационных явлений в нанодисперсных магнитных жидкостях. Экспериментально было обнаружено, что для магнитных жидкостей характерны сильные нелинейные вязкоупругие явления, характерные времена которых на 4-5 десятичных порядка превосходят предсказания классических теорий динамических явлений в этих средах. В результате исследований было показано, что ответственными за такие сильные эффекты могут быть процессы роста-дезинтеграции внутренних мезоскопических

цепочечных агрегатов. Более подробно содержание первых трех этапов выполнения проекта раскрыто в разделе 1 отчета.

На 4-ом этапе выполнения проекта, в соответствии с Техническим заданием и Календарным планом, исследовались процессы анизотропного диффузионного транспорта в магнитных жидкостях. Исследование таких явлений представляет интерес как с общих позиций теории транспортных процессов в нанодисперсных средах и теории нелокального транспорта, так и с точки зрения практического приложения магнитных жидкостей в теплообменном оборудовании, в практике создания магнитожидких усилителей, акселерометров, датчиков давления и газовых анализаторов, работа которых основана на использовании магнитных жидкостей.

Обычно под «диффузией» понимают два явления, в основе которых лежит броуновское движение частиц. Первый, часто называемый самодиффузией, заключается в смещении броуновской частицы из первоначального положения на расстояние R за время t . В классической теории диффузионного движения выполняется следующее условие $R^2 \propto t$. Коэффициент пропорциональности в этом соотношении называется коэффициентом самодиффузии D_s . Как было показано при выполнении предыдущих этапов проекта, взаимодействие частицы со средой, в которой происходит диффузия, присутствие в них долгоживущих ловушек, приводит к тому, что указанное классическое соотношение между R и t не выполняется, процесс диффузии (смещения частицы) может идти существенно медленнее, чем следует из этого соотношения.

Второй процесс – перенос вещества из области, где концентрация n частиц выше, в область, где они ниже. Известный закон Фика гласит $j = -D\nabla n$, где j – плотность потока вещества. Коэффициент D , определяемый этим соотношением, называют коэффициентом транспортной или градиентной диффузии.

Для предельно разбавленных систем, в которых любыми взаимодействиями между частицами можно пренебречь, коэффициенты транспортной и самодиффузии равны и описываются классической

формулой Эйнштейна $D = D_s = \beta kT$. Здесь kT - абсолютная температура в энергетических единицах, β - коэффициент гидродинамической подвижности частиц, вычисляемый в приближении Стокса.

Однако, в случае, когда взаимодействие между частицами становится существенным, коэффициенты транспортной и самодиффузии не только отличаются друг от друга, но и качественно по-разному зависят от концентрации частиц. Так, для систем нейтральных твердых шаров, взаимодействующих только стерическим образом, а также за счет гидродинамических возмущений, вносимых частицами в окружающую среду, D_s убывает с ростом концентрации, в то время как коэффициент D возрастает. По-видимому впервые на качественное отличие зависимостей обоих коэффициентов диффузии от концентрации частиц было обращено внимание в теории Бэтчелора [1], там же были вычислены эти коэффициенты в строгом приближении парного взаимодействия частиц.

Взаимодействие частиц в магнитных суспензиях и коллоидах имеет направленный диполь-дипольный характер. Это придает диффузионным явлениям анизотропный характер как на микро-так и на макроскопическом уровне. Такая анизотропия представляет интерес как с точки зрения общей теории транспортных явлений, так и с точки зрения теории переноса в магнитных нанодисперсных жидкостях. Цель этого этапа – исследование градиентной (транспортной) диффузии и магнитотранспорта в магнитных жидкостях и определение макроскопических величин, описывающих эти явления на макроскопическом уровне.

1. Развитие теории анизотропного диффузионного транспорта в нанодисперсных магнитных средах

Диффузия и магнитотранспорт в мезоскопически гомогенной магнитной жидкости

Хорошо известно, что первоначально однородная магнитная жидкость, заполняющая произвольную полость, становится со временем пространственно неоднородной по концентрации магнитной фазы вследствие гравитационной седиментации и магнитофореза (движение частиц под действием неоднородного магнитного поля). При отсутствии конвективного движения градиентная диффузия является единственным фактором, препятствующим этому концентрационному расслоению жидкости. Профиль концентрации в полости для произвольного момента времени может быть найден путем решения краевой задачи с системой уравнений, включающей уравнения Максвелла для магнитного поля и динамическое уравнение диффузии с учетом членов, ответственных за магнитофорез и седиментацию частиц. Вплоть до настоящего времени эта краевая задача решается в приближении разбавленных растворов (объемная доля частиц мала по сравнению с единицей), которое позволяет разделить магнитную и диффузионную части задачи и вполне корректно записать уравнение диффузии [2-4]. Такой подход, однако, не позволяет продвинуться в область высоких концентраций частиц, т. е. в область параметров наиболее интересных с научной и прикладной точек зрения. При высокой концентрации частиц в растворе магнитная и диффузионная задачи жестко связаны между собой, а профиль концентрации решающим образом зависит от стерических, магнитодипольных и гидродинамических взаимодействий между частицами, учет которых представляет серьезную проблему.

Влияние межчастичных взаимодействий на диффузионные процессы в магнитных жидкостях рассматривалось в ряде работ, авторы которых акцентируют (фокусируют) внимание на вычислении коэффициента диффузии. Так, учет стерических и гидродинамических взаимодействий в

линейном по объемной доле φ частиц приближении может быть проведен by Batchelor formula для коэффициента диффузии частиц в разбавленных суспензиях:

$$D = b_0 kT(1 + 1.45\varphi) = D_0(1 + 1.45\varphi), \quad (2.1)$$

где b_0 – подвижность частиц в жидкости-носителе, D_0 – Einstein’s значение коэффициента диффузии для предельно разбавленных растворов. Область применения этой формулы ограничивается обычно условием $\varphi \leq 10^{-2}$. Формула для химического потенциала магнитной жидкости с учетом эффектов исключенного объема аналогично тому, как это делается с газом Ван-дер-Ваальса, получена в работе Цеберса [5]. Существенное продвижение в проблеме учета стерических взаимодействий было сделано авторами [6, 7]. Они вывели формулу для коэффициента градиентной диффузии частиц в рамках аппроксимации Carnahan – Starling для системы твердых сфер [8] и, кроме того, ввели линейную по концентрации поправку на эффективное притяжение сферических диполей:

$$D = D_0 K(\varphi) \left[1 + 2\varphi \frac{4-\varphi}{(1-\varphi)^4} - \frac{8}{3} \lambda^2 \varphi \right], \quad \lambda = \frac{\mu_0 m^2}{4\pi d^3 kT}. \quad (2.2)$$

Здесь $K(\varphi) = b/b_0$ – относительная подвижность частиц в магнитной жидкости, $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Н/м, λ – параметр магнитодипольных взаимодействий (coupling constant), m , d – магнитный момент и полный диаметр частицы соответственно, kT – тепловая энергия. Второе слагаемое в квадратных скобках (2) весьма точно учитывает стерические взаимодействия во всем диапазоне возможных концентраций частиц и используется ниже без каких-либо изменений. Морозов [9, 10] рассчитал эффективный коэффициент диффузии с учетом магнитодипольных и стерических взаимодействий для магнитной жидкости в бесконечном плоском слое, помещенном в однородное внешнее поле \mathbf{H} . Градиент концентрации частиц направлен поперек плоского слоя, поэтому магнитная часть задачи имеет тривиальное решение $\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) = \text{const}$ или $\mathbf{H} = \text{const}$ в зависимости от направления внешнего магнитного поля (\mathbf{M} – намагниченность жидкости). Рассмотрены

две ориентации поля: вдоль и поперек градиента концентрации. В этих предельных случаях коэффициенты диффузии в линейном по концентрации приближении равны соответственно:

$$D_{\parallel} = b_0 kT \left[1 + 1.45\varphi + 2.23\chi_L L^2(\xi) \right], \quad \text{при } \mathbf{H} \parallel \nabla \mathbf{n}, \quad (2.3)$$

$$D_{\perp} = b_0 kT \left[1 + 1.45\varphi - 1.112\chi_L L^2(\xi) \right], \quad \text{при } \mathbf{H} \perp \nabla \mathbf{n}.$$

(2.4)

Здесь $\chi_L = \mu_0 m^2 n / 3kT$ – начальная восприимчивость жидкости, полученная в ланжевеновском приближении, $L(\xi)$ – функция Ланжевена, $\xi = \mu_0 m H / kT$ – параметр Ланжевена.

Целью настоящей работы является вывод динамического уравнения, описывающего магнитофорез, седиментацию и диффузию частиц с учетом стерических, магнитодипольных и гидродинамических взаимодействий в полостях произвольной формы и магнитных полях произвольной конфигурации.

Стационарное решение для разбавленных растворов

Рассмотрим вначале задачу о стационарном распределении частиц в разбавленной магнитной жидкости, заполняющей замкнутую полость с неподвижными изотермическими границами, в отсутствие гидродинамических течений. Концентрация частиц и coupling constant малы, поэтому межчастичные взаимодействия несущественны. Этот случай интересен тем, что пространственное распределение частиц в полости можно найти без постановки и решения краевой задачи, и использовать это решение в дальнейшем для анализа более сложных ситуаций. Решение задачи в этом случае упрощается благодаря тому обстоятельству, что силовые поля потенциальны, а стенки полости непроницаемы для вещества. В этих условиях стационарное состояние системы является одновременно и термодинамически равновесным (отсутствуют потоки импульса, энергии и

массы), а сама система подчиняется распределению Больцмана. Потенциальная энергия U однодоменной коллоидной частицы равна

$$U = -\mu_0 m H(x, y, z) \cos \vartheta - \Delta \rho V_s g (z \cos \alpha + x \sin \alpha), \quad (2.5)$$

а функция распределения

$$f(r, \theta) = \exp\left(-\frac{U(r, \theta)}{kT}\right). \quad (2.6)$$

Здесь θ - угол между магнитным моментом \mathbf{m} и напряженностью \mathbf{H} магнитного поля, $\Delta \rho$ – разность между плотностью твердого ядра частицы и плотностью дисперсионной среды, V_s – объем твердого ядра частицы, α - угол между осью z и вектором силы тяжести \mathbf{g} , находящимся в плоскости xOz . Последнее слагаемое в (5) записано с учетом архимедовых сил. Усредняя (6) по ориентациям магнитного момента, получим числовую плотность частиц в произвольной точке пространства

$$n(x, y, z) = A \frac{\sinh \xi}{\xi} \exp\left[-\frac{G_\gamma}{kT} (z \cos \alpha + x \sin \alpha)\right], \quad G_\gamma = \Delta \rho V_s g. \quad (2.7)$$

Здесь параметр Ланжевена ξ считается известной функцией координат, а гравитационный параметр G_γ имеет смысл обратной высоты барометрического распределения. Константу нормировки A удобнее всего определить через среднюю концентрацию частиц в полости и перейти от числовой плотности частиц к их объемной доле φ в растворе. В этом случае концентрационное поле в полости будет описываться уравнением:

$$\varphi = \langle \varphi \rangle \frac{\frac{\sinh \xi}{\xi} \exp\left[-\frac{G_\gamma}{kT} (z \cos \alpha + x \sin \alpha)\right]}{\frac{1}{V} \int_V \frac{\sinh \xi}{\xi} \exp\left[-\frac{G_\gamma}{kT} (z \cos \alpha + x \sin \alpha)\right] dv}, \quad (2.8)$$

где $\langle \varphi \rangle$ означает среднюю по объему концентрацию частиц.

Так как уравнение (8) описывает только равновесное состояние, оно не содержит никаких кинетических коэффициентов. Оно применимо для полостей произвольной формы (включая трехмерные задачи), произвольных магнитных полей и легко распространяется на случай полидисперсной суспензии. В этом случае для каждой фракции частиц необходимо написать

отдельное уравнение типа (8) и просуммировать левые и правые части этих уравнений. В пределе слабых магнитных полей ($\xi \ll 1$) уравнение (8) переходит в барометрическую формулу. Основное ограничение на применение уравнения (8) связано с пренебрежением межчастичными взаимодействиями: оно не пригодно для описания концентрированных систем, включая случай, когда высокая концентрация частиц создается лишь в отдельных областях системы. Уравнение, аналогичное (8), только без учета седиментации частиц получено ранее в [4, 11].

Магнитофорез и седиментация частиц в концентрированной системе. Задачу о магнитофорезе частиц в магнитной жидкости будем решать в рамках модифицированной модели эффективного поля (ММЕФ), эффективность которого была продемонстрирована ранее при вычислении равновесной намагниченности концентрированных магнитных жидкостей [12-14]. Отличие только в том, что это приближение будет распространено теперь не только на вращательные, но и на поступательные степени свободы коллоидных частиц. Согласно [13, 14] равновесная намагниченность магнитной жидкости описывается системой уравнений:

$$M = mnL(\xi_e), \quad \xi_e = \frac{\mu_0 m H_e}{kT},$$

$$H_e = H + \frac{M_L(H)}{3} \left[1 + \frac{1}{48} \frac{dM_L(H)}{dH} \right], \quad M_L = mnL(\xi), \quad (2.9)$$

где H – магнитное поле в жидкости, которое отличается от внешнего поля H_0 в меру размагничивающего фактора, H_e – эффективное поле. Система уравнений (9) хорошо согласуется как с экспериментальными данными [12], так и с результатами численного моделирования, полученными методами Монте-Карло и методами молекулярной динамики [14, 15]. Существенное расхождение ММЕФ с экспериментальными данными по намагниченности наблюдается только в случае магнитных жидкостей с очень высокой (несколько десятков) магнитной восприимчивостью [16, 17]. В соответствие

с ММЕФ в известной формуле для магнитной силы, действующей на частицу [18], напряженность поля H заменяем ее эффективным значением

$$\mathbf{F} = \mu_0 \mathbf{m} \nabla H_e. \quad (2.10)$$

Так как для типичных магнитных жидкостей характерное время диффузии концентрационных возмущений $\tau_D \approx L^2/\pi^2 D$ минимум на шесть-семь порядков превышает время релаксации магнитного момента $\tau_B \approx 3\eta V/kT (L - \text{характерный размер полости, } \eta - \text{вязкость магнитной жидкости})$, правую часть (10) можно усреднить по времени τ , удовлетворяющему двойному неравенству: $\tau_B \ll \tau \ll \tau_D$. Учитывая, что в соответствие с ММЕФ среднее значение магнитного момента равно $\langle \mathbf{m} \rangle = mL(\xi_e)\mathbf{H}_e/H_e$ и используя предположение о потенциальности эффективного поля, получим из (10)

$$\mathbf{F} = \mu_0 mL(\xi_e) \nabla H_e. \quad (2.11)$$

Плотность потока \mathbf{j}_m частиц выражается через их числовую плотность n и среднюю скорость дрейфа $\langle \mathbf{v} \rangle = b\mathbf{F}$

$$\mathbf{j}_m = n \langle \mathbf{v} \rangle = \mu_0 b n m L(\xi_e) \nabla H_e$$

Выражая подвижность b через эйнштейновский коэффициент диффузии $D_0 = bkT$, и полагая температуру магнитной жидкости однородной, запишем плотность магнитофореза в виде

$$\mathbf{j}_m = n D_0 K(\phi) L(\xi_e) \nabla \xi_e. \quad (2.12)$$

Выражение для плотности \mathbf{j}_s седиментационного потока, обусловленного силой тяжести, записывается аналогично

$$\mathbf{j}_s = n D_0 K \Phi G_\gamma \mathbf{e}. \quad (2.13)$$

Здесь \mathbf{e} – единичный вектор, направленный вдоль ускорения свободного падения \mathbf{g} , G_γ – гравитационный параметр, определенный в (7).

В заключение к этому разделу отметим, что подвижность частиц в магнитной жидкости анизотропная, она зависит от взаимной ориентации напряженности магнитного поля и скорости направленного дрейфа частиц. Анизотропия подвижности является одной из причин анизотропии диффузии. Эта причина, однако, не является главной. Главной причиной анизотропии диффузии

частиц является анизотропия термодинамической силы, которая на порядок превышает анизотропию подвижности [9, 10]. Это обстоятельство позволяет в дальнейшем считать подвижность частиц скалярной величиной.

Эффективное притяжение частиц. Усреднение по ориентациям анизотропного диполь-дипольного взаимодействия приводит к эффективному притяжению между коллоидными частицами, которое является дополнительной причиной дрейфа частиц в магнитной жидкости, если эта жидкость неоднородна по концентрации. Так как соответствующая добавка \mathbf{j}_{at} к потоку частиц пропорциональна градиенту концентрации, она может быть учтена формально путем перенормировки коэффициента диффузии, как это сделано, например, в [7] при выводе уравнения (2). Последнее слагаемое в формуле (2) учитывает эту добавку в линейном по концентрации приближении. Более общее по сравнению с (2) выражение для коэффициента диффузии можно получить, используя приближение твердых сфер и известную связь коэффициента диффузии со свободной энергией системы Φ . Согласно [6, 7] свободная энергия системы твердых сферических диполей может быть представлена в виде:

$$\Phi = N_0 \nu_0 + N \nu^0 + NkT \ln(\varphi) - kT \ln(Q_s) + kTN\varphi G(\lambda, \varphi) \quad , \quad (2.14)$$

where N_0 is number of molecules of carrier fluid; N is number of ferroparticles in magnetic fluid; ν_0, ν^0 – is a chemical potentials of carrier fluid and molecules of ferroparticle accordingly; Q_s is configuration integral of hard spheres system; $G(\lambda, \varphi)$ – функция, определяющая вклад диполь-дипольного взаимодействия в свободную энергию системы. С учетом эффективного притяжения магнитных частиц коэффициент диффузии будет равен

$$D = D_0 K(\varphi) \left[1 + 2\varphi \frac{4 - \varphi}{(1 - \varphi)^4} - 2\varphi G - 4\varphi^2 \frac{\partial G}{\partial \varphi} - \varphi^3 \frac{\partial^2 G}{\partial \varphi^2} \right] = D_0 K(\varphi) \left[1 + 2\varphi \frac{4 - \varphi}{(1 - \varphi)^4} - \varphi \frac{\partial^2 (\varphi^2 G)}{\partial \varphi^2} \right], \quad (2.15)$$

а плотность диффузионного потока

$$j_D = -D_0 K(\varphi) \left[1 + 2\varphi \frac{4-\varphi}{(1-\varphi)^4} - \varphi \frac{\partial^2(\varphi^2 G)}{\partial \varphi^2} \right] \nabla n. \quad (2.16)$$

Для того, чтобы определить функцию $G(\lambda, \varphi)$ мы используем метод вириального разложения по объемной концентрации частиц φ . Каждый вириальный коэффициент представляет собой эффективный потенциал взаимодействия p частицами, усредненный по положениям и ориентация моментов этих частиц. Номер вириального коэффициента отражает число взаимодействующих частиц: коэффициент при φ^{p-2} отражает p -частичные корреляции. Вириальные коэффициенты могут быть определены при помощи p -частичных кластерных интегралов основанных на методе диаграммного разложения, описанного в [19]. В этой работе функция $G(\lambda, \varphi)$ была рассчитана с точностью до φ^2 :

$$G(\lambda, \varphi) = \frac{4}{3} \lambda^2 + \frac{4}{75} \lambda^4 + \left[\left(2 \ln 2 + \frac{1}{3} \right) \lambda^2 - \frac{10}{9} \lambda^3 - 0.34194 \lambda^4 \right] \varphi + 0.96724 \lambda^2 \varphi^2 + \dots \quad (2.17)$$

Компьютерные эксперименты [20] позволяют определить область применимости уравнения (17): $\lambda \approx 1$, $\varphi < 0.3$. Медленная сходимость ряда и наличие знакопеременных слагаемых в правой части (17) приводят к физически некорректным эффектам в области $\lambda > 2$. Чтобы учесть области с большими λ , мы используем обобщение уравнения (17) в модифицированной форме:

$$G(\lambda, \varphi) = \frac{4}{3} \lambda^2 \frac{(1+0.04\lambda^2)}{(1+0.308\lambda^2\varphi)} \frac{(1+1.28972\varphi+0.72543\varphi^2)}{(1+0.83333\lambda\varphi)}. \quad (2.18)$$

Аппроксимация (18) совпадает с правой частью ряда (17) с точностью до членов порядка φ^2 , но обеспечивает лучшее согласие с результатами численного моделирования (Рис 1).

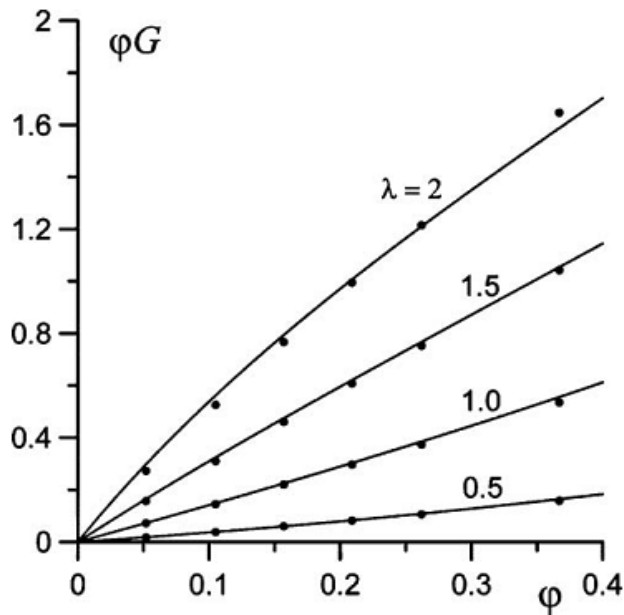


Рис.2.1. Зависимость параметра G межчастичного взаимодействия от концентрации частиц

Как видно из рисунка, наблюдается хорошее согласие формулы (18) с результатами [20] во всем диапазоне параметров, для которых имеются численные данные по свободной энергии.

Суммируя правые части уравнений (12), (13) и (16) и учитывая пропорциональность между числовой плотностью n частиц и их объемной концентрацией φ , получим выражение для плотности объемного потока частиц в изотермической магнитной жидкости

$$\mathbf{j} = D_0 K \left\{ \varphi L \nabla \varphi + \varphi G \nabla \varphi - \left[1 + \varphi \frac{2\varphi(1-\varphi)}{(1-\varphi)^4} - \varphi \frac{\partial^2 \varphi^2 G}{\partial \varphi^2} \right] \nabla \varphi \right\}. \quad (2.19)$$

Первое слагаемое в фигурных скобках (19) отвечает за магнитофорез, второе – за седиментацию частиц в поле тяжести или в поле центробежных сил, третье и четвертое – за градиентную диффузию с поправкой на стерические взаимодействия и четвертое – за эффективное притяжением магнитных диполей. Уравнение диффузии, описывающее динамику диффузионных процессов в отсутствии конвективного течения, получается из (19) стандартным образом (см., например, [21]). Оно имеет вид

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = -\text{div} \left\{ D_0 K \left\{ \varphi L \left(\frac{\nabla \varphi}{|\nabla \varphi|} \right) + \varphi G_\gamma \mathbf{e} - \left[1 + \varphi \frac{2\varphi - \varphi^2}{(1-\varphi)^4} - \varphi \frac{\partial^2 (\varphi^2 G)}{\partial \varphi^2} \right] \nabla \varphi \right\} \right\}. \quad (2.20)$$

Коэффициент диффузии, определяемый уравнениями (15), (18) представляет собой скалярную величину и отличается от (2) последним слагаемым, в котором сейчас учтены нелинейные члены. Согласно уравнению (19) основным источником «анизотропной диффузии» является слагаемое, отвечающее за магнитофорез. Оно содержит градиент эффективного поля, определяемого уравнением (9) и зависящего (через намагниченность) от концентрации частиц и размагничивающих коэффициентов. Выделив в этом слагаемом члены, содержащие градиент концентрации и объединив их с правой частью (19), можно получить формально перенормированный коэффициент диффузии. Именно такие, анизотропные коэффициенты диффузии получены в [9, 10] для бесконечного плоского слоя магнитной жидкости с поперечным градиентом концентрации и двумя основными ориентациями внешнего поля. Эти коэффициенты диффузии описываются уравнениями (3), (4). Их анизотропия обусловлена, главным образом, анизотропией размагничивающих коэффициентов. В случае плоского слоя наблюдается максимально возможная анизотропия размагничивающих коэффициентов и, соответственно, максимальная анизотропия коэффициентов диффузии.

Перенормированные коэффициенты диффузии, полученные нами из уравнения (19) в линейном по концентрации приближении, с использованием формулы Бетчелора для относительной подвижности [22], имеют вид

$$D_{\parallel} = D_0 \left[1 + 1.45\varphi + 2\chi_L L^2(\xi) - 2.67\lambda^2\varphi \right] \quad \text{при } \mathbf{H} \parallel \nabla \mathbf{n}, \quad (2.21)$$

$$D_{\perp} = D_0 \left[1 + 1.45\varphi - \chi_L L^2(\xi) - 2.67\lambda^2\varphi \right] \quad \text{при } \mathbf{H} \perp \nabla \mathbf{n}. \quad (2.22)$$

Они совпадают с уравнениями (3), (4) с точностью до малых поправок, учитывающих анизотропию подвижности и взаимное притяжение частиц. Тем не менее, включение анизотропных слагаемых в правую часть уравнения (15) для коэффициента диффузии кажется нам неоправданным с

методической и терминологической точки зрения. Дело в том, что формулы (21), (22) справедливы только для плоского слоя магнитной жидкости с однородными и известными размагничивающими коэффициентами, в то время как на уравнения (19) и (20) никаких ограничений, связанных с формой полости и размагничивающими полями, не накладывается. Уравнение диффузии в виде (20) расширяет круг решаемых задач. Разделение слагаемых, отвечающих за магнитофорез и диффузию в этом уравнении, позволяет корректно формулировать краевую задачу о распределении концентрации магнитной фазы в произвольной полости с магнитной жидкостью. Единственное требование состоит в том, чтобы решение диффузионной задачи было согласовано с решением магнитостатической задачи о напряженности магнитного поля внутри жидкости.

С точки зрения терминологии диффузию частиц, обусловленную броуновским движением, естественно отличать от магнитофореза – дрейфа частиц в силовом магнитном поле, которое включает и размагничивающие поля. В то время как магнитофорез является причиной концентрационного расслоения магнитной жидкости в градиентном поле, диффузия частиц выравнивает концентрацию. С этой точки зрения вопрос о включении в коэффициент диффузии (15) последнего слагаемого, учитывающего эффективное притяжение магнитных частиц, также выглядит дискуссионным. Тем не менее, в данной работе это слагаемое включено в коэффициент диффузии по аналогии с работой [6], так как это упрощает форму записи и не приводит к недоразумениям. Таким образом, ниже под коэффициентом диффузии частиц в магнитной жидкости понимается величина

$$D = D_0 K(\varphi) \left[1 + \frac{2\varphi(4-\varphi)}{(1-\varphi)^4} - \varphi \frac{\partial^2(\varphi^2 G)}{\partial \varphi^2} \right]. \quad (2.23)$$

Влияние межчастичных взаимодействий на расслоение жидкости в нулевом магнитном поле. Как видно из (18) и (23), наличие магнитодипольных межчастичных взаимодействий приводит к уменьшению коэффициента диффузии. Влияние этих взаимодействий растет по мере увеличения

параметра λ , так, что при достаточно больших его значениях коэффициент диффузии может стать отрицательным. В этом случае диффузионный поток частиц будет направлен по градиенту концентрации, и случайно возникшее за счет флуктуаций возмущение концентрации будет нарастать со временем. Система становится термодинамически неустойчивой и расслаивается на слабо- и сильно концентрированные фазы. Результатом неустойчивости является фазовый переход типа «газ - жидкость». Приравнявая коэффициент диффузии (23) нулю, получим условие термодинамической неустойчивости системы в отсутствие внешних полей – спинодального распада, обусловленного магнитодипольными взаимодействиями.

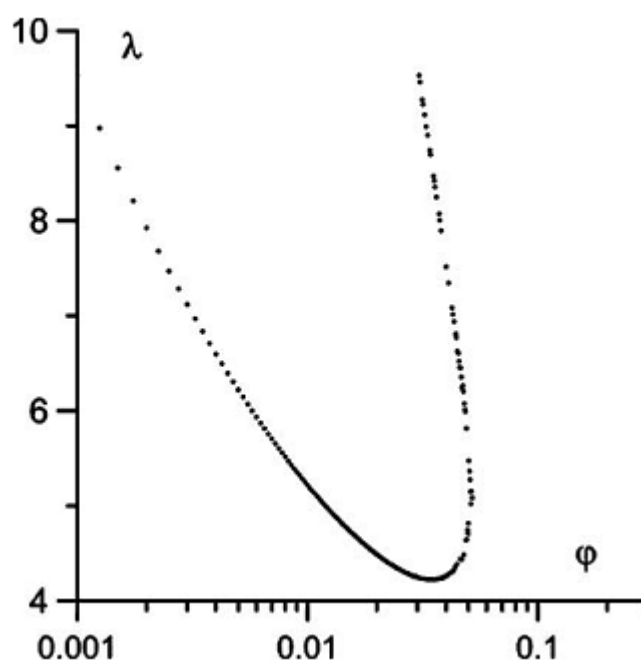


Рис2..2. Диаграмма спинодали фазового расслоения феррожидкости
в отсутствие магнитного поля

Диаграмма распада в виде зависимости $\varphi = \varphi(\lambda)$ приведена на рис. 2. Критической точке диаграммы соответствуют $\varphi^* = 0.034$ и $\lambda^* = 4.22$. При условии $\lambda < \lambda^*$ (т.е. при температуре выше критической) равновесному состоянию системы соответствует однородное распределение частиц, а при условии $\lambda > \lambda^*$ система расслаивается на слабо и сильно концентрированные

фазы. Несмотря на то, что значения параметров на фиг. 2 находятся формально за пределами применимости аппроксимации (18), фазовая диаграмма выглядит вполне реалистично. Найденные из нее критические значения λ^* и φ^* находятся внутри интервала значений, рассчитанных ранее другими методами. Так, например, в рамках модели эффективного поля [5] $\lambda^* = 4.08$, $\varphi^* = 0.092$; в рамках термодинамической теории возмущений [1,7] $\lambda^* = 2.82$, $\varphi^* = 0.13$; в рамках среднесферического приближения $\lambda^* = 4.45$, $\varphi^* = 0.056$ [23], и в рамках Монте-Карло моделирования для ограниченной системы $\lambda^* = 3.0$, $\varphi^* = 0.034$ [24]. Так как перечисленных аналитических модели имеют ограниченную область применимости, большой разброс критических параметров является вполне закономерным результатом.

Во внешних полях (магнитном или гравитационном) равновесное распределение частиц в полости может быть получено из равенства нулю полного потока частиц (19):

$$\varphi L \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z} + \frac{\partial \varphi}{\partial \varphi} \right) + \varphi G_\gamma e^{-\left[1 + \varphi \frac{2\varphi - \varphi}{(1-\varphi)^4} - \varphi \frac{\partial^2 \varphi^2 G}{\partial \varphi^2} \right]} \nabla \varphi = 0. \quad (2.24)$$

Нетрудно убедиться, что это уравнение эквивалентно равенству

$$\ln \varphi + \frac{3-\varphi}{1-\varphi} - \frac{\partial \varphi^2 G}{\partial \varphi} = \ln \left(\frac{\sinh \xi_e}{\xi_e} \right) - G_\gamma z + const, \quad (2.25)$$

которое в неявной форме определяет пространственное распределение частиц в магнитной жидкости, подверженной действию магнитного и гравитационного полей. Константа интегрирования в правой части (25) может быть найдена через концентрацию частиц в некоторой (реперной) точке внутри или на границе полости, или через среднее по объему значение концентрации $\langle \varphi \rangle$.

Уравнение (25) использовалось нами для тестовых расчетов равновесного профиля концентрации частиц в вертикальном цилиндре конечной высоты z_0 в гравитационном поле. Магнитное поле отсутствовало. Результаты расчета по уравнению (25) сопоставлялись с данными,

полученными методами Монте-Карло. Используемый метод компьютерных экспериментов аналогичен таковому, описанному в [25]. Коллоидная частица моделируется твердой сферой с постоянным магнитным моментом. Энергия i -й частицы есть сумма энергий дипольных взаимодействия, магнитного и гравитационного потенциалов:

$$\frac{U_i}{kT} = G_\gamma z_i - \xi_0 \cos \theta_i - \lambda \sum_{\substack{j=1, \\ j \neq i}}^N \left[\frac{3 \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{R}_{ij} \mathbf{e}_j \cdot \mathbf{R}_{ij}}{R_{ij}^5} - \frac{\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j}{R_{ij}^3} \right]. \quad (2.26)$$

Здесь ξ_0 - параметр Ланжевена, определенный через внешнее поле, R_{ij} - расстояние между центрами i -й и j -й частиц, отнесенная к диаметру частицы, θ_i - угол между внешним магнитным полем и магнитным моментом частицы. Стерическое взаимодействие учтено запрещением частиц пересекаться друг с другом, а также с границами области, в которой находится компьютерная модель. Чтобы получить стационарный профиль распределения частиц, эта область делится на 20 горизонтальных слоев, толщина которых равнялась диаметру частицы. Средняя концентрация частиц в каждом магнитном слое определяется на каждом шаге компьютерного эксперимента. После установления компьютерного эксперимента, локальный профиль концентрации усредняется по 10^5 шагам. Средняя концентрация частиц в цилиндре определялась по оставшимся 18 слоям и немного отличалась от концентрации частиц в начальный момент времени. Расчеты проведены при условии $G_\gamma z_0 = 5$ для системы из 10^3 частиц. Концентрационные профили приведены на Рис.3 для различных значений λ .

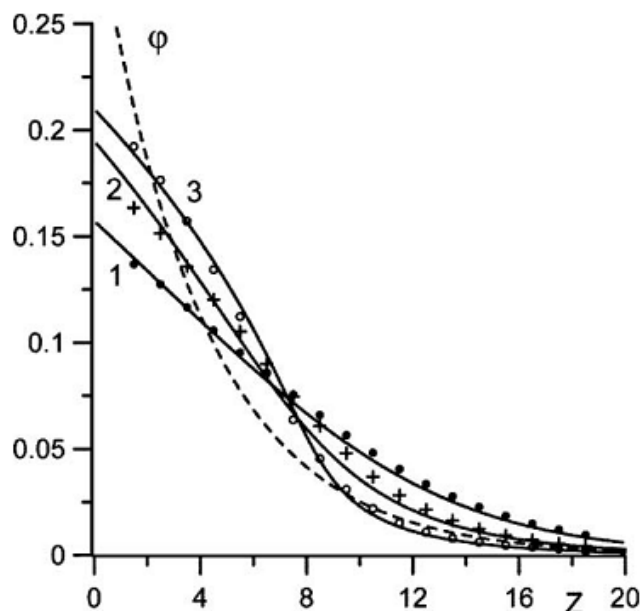
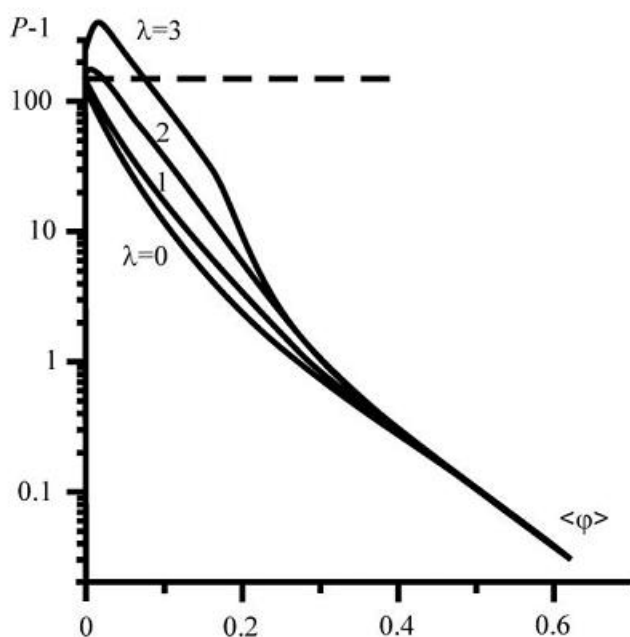


Рис.2.3. Стационарный профиль концентрации частиц в поле гравитации в отсутствие магнитного поля. Кривая 1 соответствует $\lambda = 0$, $\phi=0.061$; кривая 2 соответствует $\lambda = 2$, $\phi=0.062$; кривая 3 - $\lambda = 3$, $\phi=0.06$. Точки – компьютерный эксперимент, линии – формула (32).

Кривая 1 на рис. 3 соответствует немагнитным частицам ($\lambda = 0$), и отклонение этой кривой от барометрического распределения (штриховая линия) демонстрирует влияние на концентрационный профиль стерических взаимодействий. Несмотря на относительно невысокую среднюю концентрацию частиц (чуть больше 6% по объему), эти взаимодействия оказались существенными. Небольшое систематическое расхождение между уравнением (25) и данными численного моделирования могут быть связаны как с погрешностью аппроксимации Карнагана-Старлинга, так и с относительно небольшими размерами модельной системы. Очевидно, что эта погрешность не связана с учетом магнитодипольных взаимодействий. Включение этих взаимодействий заметно усиливает расслоение системы, если параметр $\lambda > 1$. Так, при $\lambda = 3$ коэффициент разделения (отношение максимального значения концентрации к минимальному) увеличивается примерно в три раза по сравнению со случаем $\lambda = 0$. В целом, рис. 3 демонстрирует вполне удовлетворительное согласие между уравнением (25)

и результатами МС-моделирования во всем диапазоне исследованных параметров.



Риг. 2.4. Параметр стратификации P как функция от средней объемной концентрации частиц ϕ , рассчитанный из уравнения (25). Штриховая линия соответствует приближению предельно разбавленных сред.

На рис. 4 приведена зависимость коэффициента разделения от средней по объему концентрации, рассчитанная по уравнению (25) для тех же условий, что и кривые на рис. 3. Штриховая линия на рисунке соответствует барометрическому распределению, реализующемуся в разбавленных растворах. Отклонение от барометрического распределения демонстрирует степень влияния межчастичных взаимодействий. Как видно из рисунка, стерические взаимодействия являются главным фактором, влияющим на однородность магнитной жидкости в гравитационном поле. По мере увеличения средней объемной доли частиц от нуля до максимально возможного значения $\phi_m \approx 0.6$ коэффициент разделения уменьшается на четыре (!) порядка. Эффективное притяжение магнитных диполей играет важную роль в разделении магнитной жидкости в умеренно концентрированных жидкостях с объемной долей частиц в диапазоне 3 – 30%. В этом диапазоне концентраций оно увеличивает неоднородность

жидкости в несколько раз. В сильно концентрированных растворах с объемной долей частиц выше 30% влияние эффективного притяжения частиц на расслоение магнитных жидкостей становится несущественным. Главную роль в этом случае играют стерические взаимодействия.

Влияние магнитного поля.

Уравнения (20), (25) описывают пространственное распределение частиц в магнитной жидкости с учетом стерических и магнитодипольных взаимодействий в общем случае произвольной конфигурации магнитного поля и произвольной геометрии полости. При выводе этих уравнений никаких предположений о форме полости не делалось, поэтому оно имеет более широкую область применимости, по сравнению с методами, предполагающими использование модифицированных коэффициентов диффузии. Однако, присутствие в (20), (25) эффективного параметра Ланжевена означает, что для расчета концентрационных полей необходима информация о намагниченности и напряженности поля внутри жидкости. По этой причине уравнение (20) или (25) необходимо решать совместно с уравнениями Максвелла

$$\operatorname{rot}\mathbf{H}=0, \operatorname{div}(\mathbf{H}+\mathbf{M})=0 \quad (2.27)$$

и материальными уравнениями (9), связывающими намагниченность с напряженностью поля и концентрацией частиц. В общем случае (сложная геометрия полости) неоднородное распределение частиц в полости и нелинейность уравнения диффузии делают эту задачу очень сложной даже для численного решения. Задача упрощается только для полости простой (эллипсоидальной) формы. Если, к тому же, перепад концентрации в полости достаточно мал, магнитостатическая задача с уравнениями (27) решается аналитически [19]. В этом случае внутреннее поле H может быть выражено через внешнее поле H_0 и размагничивающий коэффициент κ , который можно считать однородным,

$$H = H_0 - \kappa M . \quad (2.28)$$

Коэффициент κ зависит от отношения осей эллипсоида и его ориентации во внешнем поле. Непосредственно из уравнения (28) следует соотношение между параметрами Ланжевена, определенными через внутреннее и внешнее магнитное поле соответственно. С учетом формул (9) имеем

$$\xi = \xi_0 - 24\kappa\lambda\varphi L(\xi_e). \quad (2.29)$$

Ограничившись в (9) поправкой, линейной по концентрации (ММЕF первого порядка), получаем формулу для эффективного параметра Ланжевена в виде

$$\xi_e = \xi + 8\lambda\varphi L(\xi). \quad (2.30)$$

Самосогласованная система уравнений (29), (30) позволяет определить эффективное значение параметра Ланжевена ξ_e по параметру Ланжевена ξ_0 , определенному через внешнее поле H_0 и рассчитать равновесное распределение концентрации магнитной фазы по уравнению (25).

Диффузия в феррожидкости с цепочками

В предыдущем разделе рассмотрен случай умеренных и слабых межчастичных взаимодействий, при которых частицы не могут образовывать гетерогенных агрегатов. Вместе с тем хорошо известно, что когда параметр λ становится достаточно большим, частицы могут образовывать гетерогенные линейно-цепочечные и объемно-капельные агрегаты (см., например, [2]). В частности, об этом свидетельствует диаграмма спинодали, представленная на рис. 1.

Объемные агрегаты имеют размеры порядка одного микрона; они неоднократно наблюдались при помощи обычных микроскопов (см. [2], [26-28]). Поскольку размер наночастицы в феррожидкости меньше длины видимого света, линейные цепочки не могут быть обнаружены при помощи оптических наблюдений. Недавно такие агрегаты в тонких слоях феррожидкостей наблюдались в [29,30] методами электронной микроскопии.

Известно [31], что присутствие гетерогенных агрегатов оказывает сильное влияние на динамические, в частности, реологические свойства

феррожидкостей. Естественно ожидать влияния гетерогенных структур и на транспортные, в частности, диффузионные и магнетофоретические явления. Следует отметить, что многие современные феррожидкости, особенно состоящие из магнетитовых частиц, полидисперсны, часто с широким разбросом по размерам частиц [31]. Основную массу в таких системах составляют частицы, слишком мелкие, чтобы образовывать какие-либо гетерогенные агрегаты и структуры. Цепочечные и капельные агрегаты формируются наиболее крупными частицами, концентрация которых мала. Поэтому для таких систем вряд ли стоит ожидать существенного влияния гетероструктур на массоперенос в подобных магнитных жидкостях.

Однако в последние годы были синтезированы феррожидкости, в которых большинство частиц достаточно сильно взаимодействует друг с другом, чтобы объединиться в гетероагрегаты. К таким системам относятся, например, кобальтовые феррожидкости [32], а также феррожидкости с кластерными частицами, состоящими из стандартных ферромагнитных наночастиц, объединенных полимерной оболочкой [33,34]. Благодаря большому числу однодоменных частиц в кластере, они (кластеры) сильно взаимодействуют друг с другом, объединяясь в гетероструктуры. Как показывают эксперименты, такие композитные феррожидкости сочетают седиментационную устойчивость стандартных феррожидкостей с сильными реологическими свойствами магнитореологических суспензий.

В кобальтовых, композитных и других феррожидкостях с сильно взаимодействующими частицами основная, или весьма существенная доля частиц может находиться в агрегированном состоянии. Поэтому для них влияние гетероструктур на транспортные свойства может быть весьма существенным. В этом разделе мы рассмотрим влияние цепочечных структур на диффузионный массоперенос в феррожидкостях сильно взаимодействующих частиц.

Физическая модель и основные приближения.

Здесь мы используем простейшую модель цепочечных агрегатов, развитую в работе [35]. Эта модель, несмотря на ее простоту, которая

позволила успешно описать реологические свойств различных магнитных жидкостей, как с однодоменными, так и с кластерными частицами [36-40]. В рамках этой модели частицы считаются идентичными ферромагнитными шариками с магнитными моментами m , вмороженными в тело каждого шарика. Предполагается, что частицы могут объединяться в цепочки, которые рассматриваются как специфические гетерофлуктуации плотности. Любыми взаимодействиями цепочек мы пренебрегаем.

Мы считаем, что энергия направленного диполь-дипольного взаимодействия между ближайшими частицами в цепочке существенно больше kT (т.е. $\lambda \gg 1$). Поэтому пренебрегаем тепловыми флуктуациями формы цепочек и ориентаций моментов частиц относительно оси цепочки. Другими словами, цепочка рассматривается как прямой стержнеобразный агрегат, моменты частиц в котором направлены вдоль его оси. Критерии применимости такого приближения оценены в [35]. В частности, там показано, что оно оправдано, когда выполняется неравенство $\lambda > \kappa$ (где $\kappa = \mu_0 m H / kT$, H – локальное магнитное поле, μ_0 – магнитная проницаемость вакуума), т.е. энергия межчастичного дипольного взаимодействия больше энергии взаимодействия частиц с локальным магнитным полем. Наконец, будем учитывать магнитное взаимодействие только между ближайшими соседними частицами в цепочке.

Модель цепочек как прямых стержнеобразных агрегатов, конечно, является очень сильным упрощением задачи. Отметим, что в работе [40] развита модель флуктуационно гибких цепочек в произвольном магнитном поле. Однако она приводит к существенно более сложным и громоздким вычислениям, чем модель прямых цепей. В то же время в [40] показано, что модель стержнеобразных цепочек, в области ее применимости, позволяет получать оценки для намагниченности среды верные, по крайней мере, по порядку величины.

Термодинамические функции магнитной жидкости.

Рассмотрим элементарный представительный объем феррожидкости, содержащий очень много феррочастиц; размеры объема предполагаются малыми по сравнению со всеми остальными линейными размерами задачи, включая характерную длину изменения концентрации частиц. Возможность выделения такого объема является необходимым условием использования континуальных методов описания процессов переноса. Без ограничения общности можно принять величину этого объема равной единице. Обозначим g_n число цепочек с n частицами в единичном объеме среды. Будем считать, что в каждый момент времени выполняется условие локального термодинамического равновесия и каждый единичный элементарный объем может считаться термодинамически равновесным. В рамках используемого приближения свободную энергию F этого объема можно представить в виде [35]:

$$F = kT \sum_{n=1}^{\infty} \left[g_n \ln \frac{g_n v}{e} - g_n \varepsilon (n-1) - g_n \ln \frac{sh(\kappa n)}{\kappa n} \right] \quad (3.1)$$

Здесь $\varepsilon = 2\lambda$ - безразмерная энергия взаимодействия двух контактирующих частиц, v – объем частицы. Первое слагаемое в квадратных скобках (4.1) соответствует энтропии идеального газа цепочек. Второе слагаемое в модели прямых стержнеобразных цепочек описывает безразмерную энергию взаимодействия соседних частиц, третье – в том же приближении ланжевеновскую свободную энергию взаимодействия цепочек с локальным полем H .

Равновесному состоянию рассматриваемого элементарного объема соответствует функция распределения g_n , обеспечивающая минимум свободной энергии F при выполнении условия нормировки

$$\sum_{n=1}^{\infty} n g_n = \frac{\varphi}{v} \quad (3.2)$$

где φ – объемная доля частиц в данном элементарном объеме.

Стандартные вычисления (см., подробности в [35]) приводят к следующему выражению для функции g_n :

$$g_n = \frac{x^n}{v} \frac{\text{sh}(\kappa n)}{\kappa n} \exp\left(-\varepsilon_n\right) \quad (3.3)$$

Параметр x – неопределенный множитель Лагранжа, который вычисляется подстановкой (4.3) в условие (4.2). В результате:

$$x = \frac{2\text{ych}(\kappa) + \text{sh}(\kappa) - \sqrt{4\text{ych}^2(\kappa) + \text{sh}^2(\kappa) - 4y^2}}{2y}, \quad (3.4)$$

$$y = \kappa \varphi \exp(\varepsilon)$$

Подставляя (4.3) и (4.4) в (4.1), приходим к явному виду свободной энергии F в виде функции от локальной объемной концентрации φ и локального поля H . Используя это выражение, в рамках принятого приближения, можно определить любые термодинамические величины, характеризующие магнитную жидкость. Так, например, локальная намагниченность M равна:

$$M = -\frac{H}{\mu_0 H} \frac{\partial F}{\partial H} = m \sum_{n=1}^{\infty} n L(\kappa n) g_n \frac{H}{H} = 24 \frac{\lambda}{\kappa} v \sum_{n=1}^{\infty} n L(\kappa n) g_n \frac{H}{H} \quad (4.5)$$

Для химического потенциала μ после несложных вычислений получаем

$$\mu = v \frac{\partial F}{\partial \varphi} = kT \ln x - \varepsilon \quad (3.6)$$

Поток частиц.

В соответствии с общей формулой Бэтчелора – Эйнштейна плотность потока j_n частиц, содержащихся в n -частичных цепочках, может быть представлена следующим образом:

$$j_n = -n g_n \beta_n : \nabla \mu \quad (3.7)$$

Здесь β_n – тензор гидродинамической подвижности цепочки. Явный вид его компонент обсуждается ниже. Тензорный характер подвижности цепочки связан с анизотропией ее формы и, вообще говоря, произвольной взаимной ориентацией векторов \mathbf{j}_n и средним направлением оси цепочки, задаваемым локальным полем \mathbf{H} .

Химический потенциал μ зависит как от объемной концентрации частиц φ , так и от абсолютного значения H локального магнитного поля. Поэтому мы можем представить:

$$\nabla\mu = \frac{\partial\mu}{\partial\varphi}\nabla\varphi + \frac{\partial\mu}{\partial H}\nabla H$$

(3.8)

Соотношение (4.8) должно быть дополнено уравнениями Максвелла для индукции магнитного поля и самого поля. Представив $\mathbf{M}=\chi(\varphi,H)\mathbf{H}$, где χ - восприимчивость феррожидкости, определяемая из соотношения (4.5), эти уравнения можно записать так:

$$\text{div}(\mathbf{H}\epsilon + \chi\mathbf{H}) = 0, \quad \text{rot}\mathbf{H} = 0$$

(3.9)

Первое из уравнений (4.9) можно переписать в следующем виде:

$$\epsilon + \chi \text{div}\mathbf{H} + \frac{\partial\chi}{\partial\varphi}(\mathbf{H}\cdot\nabla)\varphi + \frac{\partial\chi}{\partial H}(\mathbf{H}\cdot\nabla)H = 0$$

(3.10)

Комбинируя (4.7), (4.8), (4.9) и (4.10), можно найти окончательное выражение для потока \mathbf{j}_n через пространственные производные от концентрации φ . Полная плотность потока частиц, очевидно

$$\mathbf{j} = \sum_{n=1}^{\infty} \mathbf{j}_n$$

(3.11)

Поскольку уравнение (4.10), вообще говоря, нелинейное, получить из (4.7 - 4.10) простое аналитическое выражение для \mathbf{j} не удастся. Ниже рассмотрим

два простых, но типичных случая, когда такое выражение может быть получено.

Магнитное поле параллельно градиенту концентрации.

Обозначим H_0 и φ_0 средние значения поля и концентрации в некотором физически малом объеме. Запишем

$$H = H_0 + h, \quad \varphi = \varphi_0 + \varphi' \quad (4.12)$$

По-видимому, без ограничения общности можно принять, что выполняются сильные неравенства $|h| \ll H_0$, $|\varphi'| \ll \varphi_0$. Действительно, если H_0 и φ_0 рассматривать как средние в некоторой локальной области, то, при соблюдении условия сплошности поля концентрации, всегда можно выбрать достаточно малую область, в которой указанные неравенства определенно выполняются. Поскольку соотношения (3.8-3.10) пространственно локальны, т.е. определяются для каждой физической точки (каждого физически малого объема), использование в этом объеме указанных неравенств не должно привести к некорректности локальных операций с этими соотношениями.

Введем локальную декартову систему координат с осью Ox , направленной вдоль локального градиента концентрации $\nabla\varphi$. Мы предполагаем, что поле H_0 также направлено вдоль этой оси. Из соображений симметрии следует, что и возмущение h также будет иметь только компоненту вдоль Ox .

Учитывая это, после простых преобразований в линейном приближении по h и φ' получаем

$$\frac{\partial h}{\partial x} = -B \frac{\partial \varphi'}{\partial x}, \quad (3.13)$$

$$B \Phi, H \rightrightarrows H \frac{\partial \chi}{\partial \varphi} \frac{1}{1 + \chi + H \frac{\partial \chi}{\partial H}}$$

Значения H и φ здесь определяются при локально средних значениях H_0 и φ_0 .

Комбинируя (3.13) с (3.7,3.8) и (3.11), получаем

$$j = -\frac{D_{||}}{v} \frac{\partial \varphi}{\partial x}$$

(3.14)

$$D_{||} = \sum_{n=1}^{\infty} v n g_n \beta_{n||} \left(\frac{\partial \mu}{\partial \varphi} - B \frac{\partial \mu}{\partial H} \right)$$

Здесь $\beta_{n||}$ - коэффициент гидродинамической подвижности цепочки при ее движении вдоль своей оси, $D_{||}$ - эффективный коэффициент диффузии при параллельной ориентации поля и градиента концентрации. По указанным выше причинам, в пространственной производной (3.14) не делается различия между φ и φ' .

Поле перпендикулярно градиенту концентрации.

После аналогичных рассуждений получаем $\frac{\partial h}{\partial x} = 0$. Соотношения (3.7),

(3.11) сейчас дают

$$j = -\frac{D_{\perp}}{v} \frac{\partial \varphi}{\partial x},$$

(3.15)

$$D_{\perp} = \sum_{n=1}^{\infty} v n g_n \beta_{n\perp} \frac{\partial \mu}{\partial \varphi}$$

Здесь $\beta_{n\perp}$ - коэффициент подвижности цепочки при движении в направлении, перпендикулярном ее оси.

Коэффициенты тензора β_n подвижности цепочек.

Для одиночной частицы коэффициент β_1 определяется при помощи классической формулы Стокса подвижности одиночной сферической частицы. Для цепочки, в силу ее сложной формы, строгое вычисление такого коэффициента невозможен. Здесь, чтобы получить физически разумные оценки, для определения гидродинамического взаимодействия цепочки с окружающей жидкостью, будем моделировать ее эллипсоидом вращения с большой осью равной nd , малой равной d , где n - число частиц в цепочке, d - по прежнему ее диаметр.

Для эллипсоидов вращения коэффициенты подвижности можно найти, например, в книге [40]. Для продольного, и перпендикулярного, относительно оси эллипсоида, движения коэффициенты подвижности равны:

$$\beta_{n\parallel} = \frac{1}{16\pi\eta} \left(\frac{1}{\Delta} + \alpha_1 n^2 a^2 \right), \quad \beta_{n\perp} = \frac{1}{16\pi\eta} \left(\frac{1}{\Delta} + \alpha_2 a^2 \right)$$

$$\alpha_1 = \int_0^\infty \frac{d\lambda}{\Delta^2 a^2 + \lambda \Delta}, \quad \alpha_2 = \int_0^\infty \frac{d\lambda}{\Delta^2 + \lambda \Delta}$$

$$\gamma = \int_0^\infty \frac{d\lambda}{\Delta}, \quad \Delta(\lambda) = \sqrt{\Delta^2 a^2 + \lambda \Delta^2 + \lambda}.$$

Результаты расчетов D_{\parallel} и D_{\perp} как функций от концентрации ϕ на рис. 3.1 и 3.2.

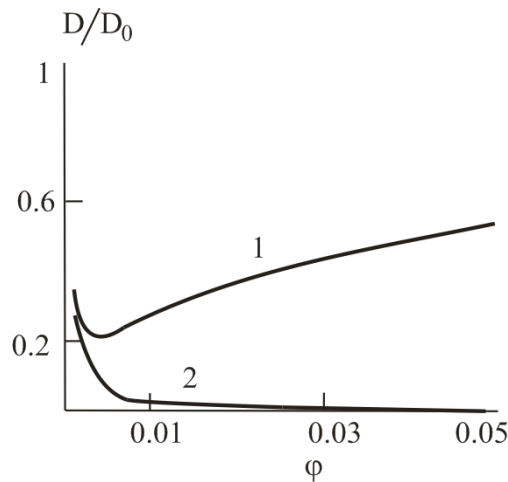


Рис.3.1. Зависимость безразмерных коэффициентов диффузии D_{\parallel} (линия 1) и

D_{\perp} (линия 2) от объемной концентрации частиц ϕ при $k=2$, $\varepsilon = 6$. D_0 -

коэффициент одиночной частицы, вычисленный по формуле Эйнштейна

Зависимость D_{\perp} от концентрации ϕ объясняются комбинацией двух однонаправленных факторов. Во-первых, магнитное притяжение частиц и их объединение в цепочки понижает их химический потенциал μ , по сравнению со случаем одиночных частиц, и уменьшает производную $\frac{\partial \mu}{\partial \phi}$. Во-вторых,

появление цепочек уменьшает эффективную гидродинамическую подвижность частиц. Оба эти фактора ведут к убывающей зависимости D_{\perp} от ϕ . На зависимость же D_{\parallel} от ϕ , помимо этих же факторов, влияет притяжение

магнитных частиц в область, где локальное магнитное поле H больше, т.е. в область меньших концентраций φ , что увеличивает эффективную диффузию феррочастиц. Такая комбинация разнонаправленных факторов приводит к немонотонной зависимости $D_{||}$ от φ .

На рис. 3.2 показана зависимость обоих коэффициентов диффузии от безразмерного локального магнитного поля.

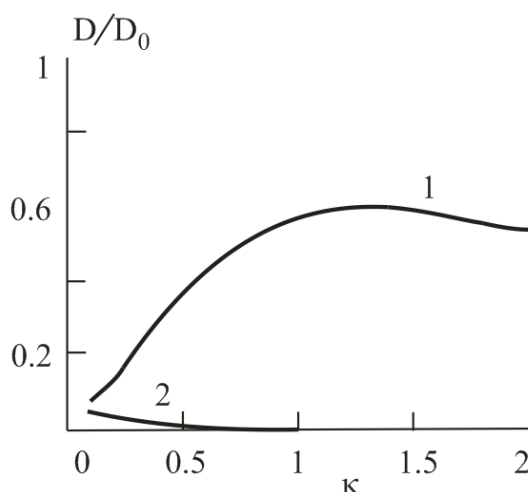


Рис. 3.2. Зависимость эффективных коэффициентов диффузии от безразмерного магнитного поля κ при $\varphi=0.05$, $\varepsilon=6$. Обозначения те же, что на рис.1.

Монотонное уменьшение D_{\perp} с магнитным полем объясняется эффективным увеличением притяжения магнитных частиц при росте поля за счет увеличения упорядоченности их ориентаций. В результате химический потенциал частиц μ при увеличении поля уменьшается. Характерная длина цепочек при этом увеличивается, что уменьшает эффективную гидродинамическую подвижность частиц. На зависимость $D_{||}$ от поля, помимо этих факторов, влияет притяжение частиц в область больших полей, т.е. меньших концентраций. Очевидно, этот фактор, увеличивающий $D_{||}$, усиливается с ростом поля. Совокупность разнонаправленных факторов приводит к немонотонной зависимости $D_{||}$ от поля.

2. Патентный поиск по тематике НИР

При подготовке к проведению патентных исследований, а именно «определению задач патентных исследований, видов исследований и методов их проведения и разработку задания на проведение патентных исследований», было выявлено, что в соответствии с п.5 статьи 1350, статьей 1351 части IV Гражданского кодекса, введенного в действие с 01.01.2008 г., все процедуры выполнения и результаты работ, получаемые в ходе выполнения всех этапов указанного Государственного контракта как результаты интеллектуальной собственности не являются патентоспособными, в связи с чем дальнейшие патентные исследования не проводятся (справка о не патентоспособности результатов прилагается).

3. Проведение семинара по теме «Аномальный транспорт в химически активных и биологических средах»

На семинаре «Аномальный транспорт в химически активных и биологических средах» руководителем проекта – приглашенным ученым профессором С.П.Федотовым был сделан обзорный доклад по физическим моделям и математическим методам описания аномального транспорта. Были рассмотрены примеры биологических и химически активных систем, для которых это явление особенно актуально. Обсуждалось, что аномальный транспорт характерен для ситуаций, когда диффузانت захватывается ловушками, время жизни в которых аномально велико, теоретически стремится к бесконечности. Подробно рассмотрены математические проблемы, возникающие при описании таких явлений. Подведен итог результатов, полученных за время выполнения проекта.

Заключение

В ходе выполнения научно-исследовательских работ были получены конкретные результаты, которые кратко могут быть сформулированы следующим образом.

Первый этап.

За отчетный период развита статистическая теория релаксационной гидродинамики магнитных жидкостей в условиях сдвигового течения. Показано, что в основе временной нелокальности макроскопических гидродинамических уравнений нанодисперсных магнитных жидкостей может лежать эволюция гетерогенных мезоскопических линейно-цепочечных кластеров. На основе детально анализа процесса роста-разрушения цепочек, выведены кинетические уравнения Смолуховского для функции распределения по числу частиц в цепочке и определены параметры, фигурирующие в этих уравнениях. Магнитная жидкость рассматривалась далее как суспензия цепочечных агрегатов с определенной из уравнений Смолуховского функцией распределения по их размерам. В динамических условиях меняющейся скорости сдвига эта функция зависит от времени. На основе известных результатов гидромеханики суспензий удлинённых частиц, записано выражение для среднего гидродинамического напряжения в среде, зависящего от распределения цепочек по размерам и функции их ориентации в пространстве. Последняя определялась на основе решения специально сформулированного уравнения Фоккера-Планка. В результате было получено нелокальное во времени уравнение, связывающее среднее напряжение и скорость сдвига. Эти уравнения были решены для случая ступенчатого изменения скорости сдвига, из которого оценены характерные времена релаксации напряжения. Теоретические результаты для времен релаксации впервые позволили описать эксперименты по нелинейной релаксации феррожидкостей во внешнем магнитном поле.

Развита модель эффектов нелокального диффузионного транспорта на языке случайных блужданий и на мезоскопическом уровне. Нами были

предложены новые интегро-дифференциальные уравнения для описания транспортных и релаксационных явлений с химическими реакциями в нанопористых и биологических средах.

На примере простейшей модели исследовано совместное влияние пространственной и временной нелокальности свойств плотных суспензий на особенности динамического поведения и гидродинамического транспорта в этих системах. Пространственная нелокальность суспензии ведет к проявлению эффекта отрицательной дифференциальной вязкости, т.е. убыванию гидродинамического напряжения с ростом скорости сдвигового течения. Временная нелокальность – к проявлению релаксации напряжения и ретардации скорости сдвига. Показано, что одновременное влияние этих факторов приводит к автоколебательным течениям суспензии. Модель подтверждает гипотезу о том, что физической причиной экспериментально наблюдающихся колебательных режимов течений коллоидальных, мицеллярных, полимерных и других сложных жидкостей может быть их отрицательная дифференциальная вязкость. Предложенная модель позволила без привлечения искусственных гипотез и теоретических конструкций описать экспериментально наблюдаемые эффекты гидродинамических автоколебаний.

Второй этап.

На основе общей модели нелокальной диффузии развита статистическая теория аномального транспорта ионов в дендритах головного мозга. В этой теории ветви дендритов рассматриваются как своеобразные ловушки для диффундирующих ионов. Показано, что транспорт ионов в таких системах имеет субдиффузионный и субконвективный характер; темп транспорта существенно ниже, чем это предсказывают классические теории переноса. Полученные результаты позволяют объяснить эксперименты, в которых зафиксировано аномально медленное распространение ионов в дендритах головного мозга. Поскольку опухолевые клетки, подобно дендритам, имеют сильно разветвленную структуру, полученные результаты

являются основой для развития математической модели распространения опухоли в организме.

Проведен семинар «Основы теории аномального транспорта», в котором рассмотрены примеры аномального транспорта, физические причины, приводящие к такому транспорту и математические методы его описания.

Третий этап.

Предложена нелинейная модель случайных блужданий, которая может быть применена как для субдиффузионного транспорта адсорбирующейся примеси в среде со случайной пористостью, так и хемотаксиса клеток и одноклеточных организмов. Мы рассмотрели случай, когда темп перехода при случайных блужданиях зависит не только от времени задержки частицы в данной точке пространства, но также от параметров окружающей среды, определяющих этот транспорт, а также от плотности самих частиц. Мы ввели концепцию аномальной хемотаксической чувствительности; теоретически обнаружили и описали эффект аномального агрегирования, когда все частицы (клетки) стремятся собраться в месте, где условия пребывания для них наиболее выгодные. Таким образом, мы предлагаем объяснение хемотаксического коллапса, отличающееся от классической модели этого явления, более адекватное экспериментальным наблюдениям этого эффекта.

Развит вероятностный подход для математического описания темпа распространения раковой области. Транспорт опухолевых клеток описан в рамках приближения непрерывных случайных блужданий. Сформулирована система интегродифференциальных уравнений для концентрации мобильных опухолевых клеток. При использовании формализма Гамильтона-Якоби удается выписать явные формулы для скорости распространения метастазных зон в зависимости от локальных характеристик роста и транспорта. Оказывается, что скорость распространения в субдиффузионном случае зависит нетривиальным образом от локальной скорости роста. Фрактальный показатель выписан в явном виде. Главный здесь результат здесь состоит в том, что явные и достаточно простые формулы для скорости

могут быть использованы для экспериментальной обработки данных по распространению метастазов.

Полученные результаты могут быть использованы для обработки экспериментальных данных по распространению метастазов.

Четвертый этап.

Исследованы два предельных случая влияния магнитного взаимодействия частиц в нанодисперсных феррожидкостях на эффективный коэффициент диффузии частиц. Первый, соответствующий слабым и умеренным взаимодействиям, когда феррожидкость сохраняет мезоскопическую однородность, никаких гетерогенных структур не возникает.

Второй – частицы, в результате сильного магнитного взаимодействия образуют цепочечные агрегаты.

В рамках первого приближения мы учли стерические, магнитодипольные и гидродинамические взаимодействия между частицами. Результаты аналитического приближения хорошо согласуются с данными компьютерного эксперимента для систем слабо- и умеренно взаимодействующих частиц.

Для второго приближения, соответствующего случаю сильного магнитного взаимодействия и малых концентраций, когда возможно существование ансамбля цепочек, мы учли магнитное взаимодействие частиц и специфику гидродинамического взаимодействия частиц с несущей жидкостью. Анализ показывает очень сильную анизотропию коэффициента диффузии - за счет цепочек компонента этого коэффициента вдоль приложенного поля практически на порядок больше, чем компонента в поперечном направлении.

Эффекты межцепочечных взаимодействий нами не рассматривались. Анализ влияния таких взаимодействий планируется на ближайшее будущее. Отметим, что в случае сильного межчастичного взаимодействия и достаточно высокой концентрации частиц очень вероятно фазовое

расслоение феррожидкости и образование плотных объемно-капельных агрегатов [33-35]. Такой случай требует отдельного изучения.

Публикации за отчетный период

1. G.Bossis, **L.Iskakova**, **V.Kostenko**, **A.Zubarev**, Kinetics aggregation of magnetic suspensions, Physica A, 2011, 390, P. 2655–2663.
2. **Зубарев А. Ю.**, **Искакова Л. Ю.**, **Чириков Д. Н.** К нелинейной реологии магнитных жидкостей, Коллоидный журнал. 2011. Т. 73, № 3, С. 1–14.
3. G.Bossis, M.Lopez-Lopez, **A.Zubarev**, Microdynamics of magnetic particles dispersed in complex media, International Journal of Modern Physics B, 2011, V.25, P.905-910.
4. Laura Rodriguez-Arco, Modesto T Lopez-Lopez, Juan D G Duran, **Andrey Zubarev** and **Dmitrij Chirikov**, Stability and magnetorheological behaviour of magnetic fluids based on ionic liquids, Phys.: Condens. Matter 23 (2011) 455101 (15pp).
5. Alexander F. Pshenichnikov, **Ekaterina A. Elfimova**, **Alexey O. Ivanov**, agnetophoresis, sedimentation, and diffusion of particles i n concentrated magnetic fluids, J.Chem.Physics, 134 (2011) 184508.

Защиты диссертаций

На четвертом этапе выполнения проекта к защите представлена диссертация аспиранта Чирикова Д.Н. на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по теме: «Вязкоупругие свойства магнитных жидкостей» (дата защиты: декабрь 2011 г., диссертационный совет Д 212.285.13, 01.04.02 – теоретическая физика).

Использованная литература

1. G.K. Batchelor, J. Fluid Mech. Vol. 74 (1976) P. 1.
2. E.Ya. Blums, M.M. Mayorov, A.O. Cebers. Magnetic fluids (Walter de Gruyter, Berlin, 1997).
3. V.G. Bashtovoi, V.K. Polevikov, A.E. Suprun *et al.*, Magnetohydrodynamics Vol.43 (2007), 17.
4. V.G. Bashtovoi, V.K. Polevikov, A.E. Suprun *et al.*, Magnetohydrodynamics Vol.44, (2008) 121.
5. A. O. Cebers, Magnetohydrodynamics, Vol. 18 (1982), 137.
6. Yu.A. Buevich, A.Yu. Zubarev, A.O. Ivanov, Magnetohydrodynamics , Vol. 39 (1989) .
7. A.O. Ivanov, Doctoral (Phys.-Math.) Dissertation, Ekaterinburg, USU, 1998.
8. N. Carnagan, K. Starling, J. Chem. Phys., Vol. 51 (1969), 635.
9. K.I. Morozov, J. Magn. Magn. Mater., Vol. 122 (1993), 98.
10. K.I. Morozov, Phys. Rev. E., 5 Vol. 3 (1996). 3841.
11. M.I. Shliomis, in: Ferrofluids: Magnetically Controllable Fluids and Their Applications. Edited by S. Odenbach., Lecture Notes in Physics, Vol. 594, p.85-111 (2002).
12. A.F. Pshenichnikov, V.V. Mekhonoshin, A.V. Lebedev, J. Magn. Magn. Mater., Vol. 161. (1996), 94.
13. A.O. Ivanov, O.B. Kuznetsova, Phys. Rev. E, Vol. 64, (2001), 041405.
14. A.O. Ivanov, S. S. Kantorovich, E. N. Reznikov, et al., Phys. Rev. E, Vol. 75, (2007), 061405.
15. A.O. Ivanov, S. S. Kantorovich, E. N. Reznikov, et al., Magnetohydrodynamics. Vol. 43, (2007), 393.
16. A. F. Pshenichnikov and A.V. Lebedev, J. Chem. Phys., Vol. 121, (2004) 5455.
17. A. F. Pshenichnikov, A.V. Lebedev, Colloid Journal., Vol. 67, (2005), 189.
18. L.D. Landau, E.M. Lifshitz, Electrodynamics of Continuous Media. Pergamon Pr., 1984.

- Review E., Vol.82 (2010), P. 051405.
- 38.Dmitry Borin, Andrey Zubarev, Dmitry Chirikov, Robert Müller, Stefan Odenbach, J. Mag. Mag. Mater., Vol. 323 (2011), Issue 10, P. 1273.
- 39.Laura Rodriguez-Arco, Modesto T Lopez-Lopez, Juan D G Duran,, Andrey Zubarev and Dmitriy Chirikov, J. Phys.: Condens. Matter Vol. 23 (2011) 455101.
40. Theo G.M. van de Ven, Colloidal Hydrodynamics, Academic Press, 1989.